بررسی تأثیر ترکیب شیمیایی بر تشکیل فاز میسریت در دستگاه شیشه سرامیک

$SiO_2 - K_2O - CaF_2 - CaO$ *

محمد تقی همدانی [۱] واهاک مارقوسیان [۲] حسین سرپولکی [۳]

چکیده

میسریت یک کانی سیلیکات کلسیم- پتاسیم است که به‌روش شیشه سرامیک سنتز می شود. این ترکیب دارای ساختار سیلیکات زنجیره‌ای بوده و جزو خانواده‌ی شیشه سرامیک‌های چقرمه به‌حساب می‌آید. در این تحقیق، عوامل مؤثر بر تشکیل فاز میسریت در نظر گرفته شدند، و نقش افزودنی‌های P_2O_5 ، CeO_2، Al_2O_3 و B_2O_3 در آن بررسی شد. نتایج نشان دادند که حضور CeO_2 تشکیل فاز میسریت را تسریع می‌کند، ولی P_2O_5 مانع تشکیل آن می‌شود. با این حال، حضور آن باعث ایجاد فاز فلوئر آپاتیت با خواص زیست سازگاری می‌شود. از سوی دیگر، حضور افزودنی‌هایی نظیر Al_2O_3 و B_2O_3 در کنار CeO_2 ، به افزایش فاز میسریت منجر خواهد شد. در نهایت، نمونه‌های مختلفی با حضور مقادیر متفاوتی از فلوئر تهیه شدند و تشکیل فاز میسریت در آن‌ها بررسی شد. نتایج ریزساختاری نشان دادند که میسریت تشکیل شده دارای ساختار میله‌ای در هم تنیده به قطر ۵ μm و طول حدود ۶۰ μm است. این ریزساختار باعث افزایش استحکام مکانیکی ترکیب شد.

واژه‌های کلیدی میسریت، شیشه سرامیک، فلوریت، سیلیکات زنجیره‌ای.

Study of the Influence of Chemical Composition on Miserite Formation in Glass Ceramic System SiO_2-K_2O-CaF_2-CaO

M.T.Hamedani V.K. Marghussian H. SarPoolaky

Abstract

Miserite is a kind of potassium-calcium silicate mineral, which can be synthesized by glass-ceramic route. This compound has a chain silicate structure, and is considered to be one type of the tough glass ceramic materials. In the present study, the effects of some important parameters on the formation of Miserite phase were studied, and the influence of CeO_2, P_2O_5, Al_2O_3 and B_2O_3 additives was investigated. The results showed that CeO_2 accelerated the formation of Miserite, whereas P_2O_5 suppressed the phase formation. However, it led to the formation of Fluorapatite, which is a bioactive phase. On the other hand, the presence of Al_2O_3 and B_2O_3 additives along with CeO_2 resulted in an increase in the Miserite formation. Finally, some test samples with different amounts of fluor were produced, and the formation of Miserite in these samples was investigated. The results of microstructural examinations showed that the produced Miserite has interlocking rod shape crystals with the diameter and length of 5 and 60 microns, respectively. This microstructure caused the strength of the compound to increase.

Key Words Miserite, Glass ceramic, Fluorite, Chain silicate.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۸۹/۶/۹ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسوول: استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳)دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

شیشه سرامیک‌ها جزو مواد چندبلوری هستند که با تبلور کنترل شده‌ی شیشه تهیه می‌شوند. بیش‌تر محصولات شیشه سرامیک‌های تجاری با فرایندهای شیشه‌سازی اتوماتیک و به‌شکل بدنه‌های شیشه‌ای ساخته می‌شوند، و به وسیله‌ی عملیات حرارتی به محصول بلوری مناسب تبدیل می‌شوند. بدنه‌ی شیشه معمولاً برای جوانه‌زنی درونی در دمای پایین نگه‌داری می‌شود. اگر چند برخی از ترکیبات شیشه‌ای خود جوانه‌زا هستند، امّا در بسیاری از موارد از جوانه‌زاهای مشخص مانند تیتانیت‌ها، فلزات و یا فلوریدها برای جداسازی فازی و تقویت جوانه‌زایی حجمی استفاده می‌شود.

موادی با جهت‌گیری اتفاقی بلوری به‌شکل میله‌های در هم تنیده، اساس ریزساختار چندین خانواده از شیشه سرامیک‌های چقرمه، مانند انستاتیت ($MgSiO_3$)، کاناسیت ($K_{3-2}Na_{4-3}Ca_5Si_{12}O_{30}F_4$)، ریچتریت پتاسیم ($KNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$) و میسریت، را تشکیل می‌دهند. این شیشه سرامیک‌ها دارای ساختار سیلیکات زنجیره‌ای هستند. ساختار بلوری آن‌ها از یک یا چند زنجیره‌ی چهار وجهی سیلیکاتی تشکیل شده است. این ساختار باعث افزایش استحکام مکانیکی آن‌ها می‌شود [1].

میسریت شیشه سرامیک بسیار مهمی در این گروه است، و به این دلیل در سال‌های اخیر توجه زیادی به آن شده است. این کانی، یک سیلیکات کلسیم- پتاسیم با ساختار بلوری سه‌مایلی ساده می‌باشد، و معمولاً به‌صورت رشته‌ای و تیغه‌ای در کربناتیت‌ها و دیگر سنگ‌های قلیایی و در شیل‌های هوازده‌ی حاصل از این سنگ‌ها یافت می‌شود. این کانی اغلب با ولاستونیت همراه است. ساختار پیچیده‌ی آن شامل دو نوع رادیکال سیلیکاتی است. نوع اول شامل چهار زنجیره‌ی سه عضوی مربوطه به چهار وجهی‌های SiO_4 است. این چهار زنجیره از سه رأس به‌گونه‌ای به یکدیگر متصل شده‌اند که یک لوله‌ی بسته‌ی $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ در امتداد محور z ایجاد می‌کنند. این لوله دارای تقارن مرکزی است و یک تقارن کامل mmm را نشان می‌دهد. دیواره‌ی این لوله‌ها دارای چند وجهی‌های Ce, Mn, F, Ca شامل هشت وجهی و چند وجهی‌های هفت گوشه می‌باشد [۲].

نوع دوم رادیکال‌های سیلیکاتی از اُرتو گروه‌های دوتایی $[Si_2O_7]^{6-}$ تشکیل شده است. این رادیکال‌های سیلیکاتی با چند وجهی‌های دیواره‌ی لوله اتصال برقرار می‌کنند. در یک سلول واحد مشخص، محور x درون یک لایه قرار می‌گیرد. نقش انواع رادیکال‌های سیلیکاتی، اتصال لوله‌های مجاور به یکدیگر است. این رادیکال‌ها لایه‌های مجاور را در جهت y به یکدیگر متصل می‌کنند [2].

شیمی مربوط به بلور میسریت نیز پیچیده است. فرمول ایده آل آن به‌شکل زیر است:

$$(k_{1/29}\square_{0/21})$$
$$[Ca_{5/51}M^{3+}_{0/49}](Si_6(O,OH)_{15})(Si_2O_7)(F,OH)_2$$
$$0/25H_2O$$
$$M^{3+} = Y, REE, Fe, Ti, Mn$$

که در آن، علامت مربع (□) نشان‌دهنده‌ی یک جای خالی یا مکان مجازی درون ساختار است. این مکان هشت وجهی به‌عنوان یک تله‌ی ساختاری عمل کرده و فضایی را برای گونه‌های اتمی فرعی به‌منظور موازنه‌ی بار الکتریکی فراهم می‌کند [3].

ترکیب شیمیایی این کانی برحسب درصد وزنی به‌صورت زیر است:

$SiO_2 = 50.61$	$CaO = 32.66$	$MgO = 0.08$
$Al_2O_3 = 0.05$	$TiO_2 = 0.05$	$La_2O_3 = 0.09$
$MnO = 0.24$	$Y_2O_3 = 2.1$	$F = 1.1$
$Pr_2O_3 = 0.66$	$Nd_2O_3 = 1.36$	$Na_2O = 0.06$
$H_2O = 5.7$	$K_2O = 6.59$	$FeO = 0.32$
$Ce_2O_3 = 1.06$	L.O.I = 6.8	

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در این کانی عناصر فرعی متعددی (به‌خصوص عناصر نادر خاکی) وجود دارند. افزون بر این، معمولاً در تمام بررسی‌های ترکیب شیمیایی میسریت، پتاسیم و کلسیم بیش‌تر و SiO_2 کم‌تر از حالت تئوری مشاهده می‌شود [4].

جای‌گزینی عناصر خاکی نادر با کلسیم در کانی میسریت رایج است. این یک جای‌گزینی ساده است، زیرا شعاع یونی عناصر خاکی سه ظرفیتی (به‌ویژه عناصر خاکی نادر سبک مانند Ce^{3+}، La^{3+} ، Pr^{3+}، EU^{3+}) نزدیک به شعاع یونی Ca^{2+} است [5,6].

پینکنی و بیل در سال ۱۹۹۹ با سنتز این ترکیب به‌روش شیشه سرامیک نشان دادند که این ترکیب از استحکام و چقرمگی شکست بالایی برخوردار است. آن‌ها استحکام مکانیکی این ترکیب را تا ۲۳۵ MPa و چقرمگی شکست آن را نیز تا $۳/۵\ MPa.m^{۱/۲}$ گزارش کرده‌اند [7]. با بررسی خواص این ترکیب می‌توان احتمال استفاده از آن به‌عنوان یک ماده‌ی زیست سازگار و جای‌گزین استخوان در بدن انسان را در نظر گرفت. استحکام و چقرمگی شکست بالای این ترکیب، آن را به جای‌گزین بسیار مناسبی تبدیل کرده است [7]. از آنجا که تحقیقات انجام شده بر روی میسریت مراحل اولیه‌ی خود را طی می‌کند، منابع مطالعاتی بسیار محدودی در این زمینه وجود دارند. در مهم‌ترین پژوهش انجام گرفته توسط بِل و همکاران، تنها تأثیر جوانه‌زاها در ترکیب‌های مختلف با میزان ثابت فلوئُر بررسی شده است [7]. دست‌آوردهای این پروژه پیرامون تأثیر هم‌زمان جوانه‌زاها و فلوئُر، تاکنون در هیچ مقاله‌ی علمی به‌چاپ نرسیده است. بررسی‌های آزمایشگاهی این ترکیب به‌عنوان ماده‌ی زیست سازگار، هم‌اکنون به‌وسیله‌ی گروه تحقیقاتی عنوان شده در ابتدای مقاله در حال انجام است. در این مقاله، عوامل مؤثر بر تشکیل شیشه سرامیک میسریت معرفی می‌شوند.

مواد و روش تحقیق

در تحقیق حاضر، از روش شیشه سرامیک برای سنتز و ساخت میسریت استفاده شده است. ترکیب شیمیایی نمونه‌های مختلف در جدول (۱) آورده شده است. ترکیب L_1 بر مبنای فرمول پایه‌ی میسریت انتخاب شده است. در ترکیب L_1، ۲ درصد P_2O_5 جای‌گزین SiO_2 شده است، و به این ترتیب ترکیب L_2 ساخته شده است. ترکیب L_3 با افزودن ۲ درصد CeO_2 به‌جای CaO ساخته شده است. افزون بر این، ترکیب L_4 با استفاده از ۲ درصد P_2O_5 به‌جای SiO_2 و ۲ درصد CeO_2 به‌جای CaO ساخته شده است، و در نهایت، ترکیب L_5 با افزودن ۲ درصد CeO_2 به‌جای CaO و ۲ درصد B_2O_3 به‌همراه ۰/٦ درصد Al_2O_3 به‌جای SiO_2، به‌دست آمد. مواد اولیه‌ی مورد استفاده برای تأمین اکسیدهای تشکیل‌دهنده‌ی ترکیب عبارت بودند از: $CaCO_3$، SiO_2، $Al(OH)_3$، K_2CO_3، CaF_2، H_3BO_3، CeO_2 و P_2O_5. این مواد از شرکت مِرک، با درجه‌ی خلوص بالاتر از ۹۹/۹ درصد و اندازه دانه‌ی در حد میکرون، خریداری شد.

ابتدا آمیز شیشه به میزان ۵۰۰ گرم در هر بار با استفاده از ترازوی کفه‌ای دیجیتال به دقّت ۰/۰۱ گرم تهیه شد و پس از اختلاط کامل، در بوته‌ی پلاتینی دردار ریخته شد. مذاب شیشه با حرارت دهی در دمای ۱٤۵۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه درون کوره‌ی الکتریکی تهیه شد. پس از آن، مذاب حاصل درون قالب فلزی پیش‌گرم شده ریخته‌گری شد. به منظور تنش‌زدایی، ماده‌ی ریخته شده در کوره‌ی مافلی به مدت یک ساعت در دمای ٦۰۰ °C نگه‌داری شده و سپس تا دمای محیط خنک شد.

جدول۱ ترکیب شیمیایی شیشه‌های مختلف

کد نمونه / درصد وزنی	SiO_2	CaO	K_2O	CaF_2	CeO_2	B_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5
L_1	٥٧/٤	٢٢	٧/٦	١٣	–	–	–	–
L_2	٥٥/٤	٢٢	٧/٦	١٣	–	–	–	٢
L_3	٥٧/٤	٢٠	٧/٦	١٣	٢	–	–	–
L_4	٥٥/٤	٢٠	٧/٦	١٣	٢	–	–	٢
L_5	٥٤/٨	٢٠	٧/٦	١٣	٢	٢	٠/٦	–

برای بررسی رفتار تبلور شیشه‌ها و تعیین دمای جوانه‌زنی و تبلور، از دستگاه بررسی تغییرات حرارتی (DTA) هم‌زمان نوع STA 409PC ساخت شرکت نِچ کشور آلمان استفاده شد. نمونه‌های شیشه به وزن ٦٢ میلی‌گرم با سرعت گرمایش ١٠ °C/min از دمای محیط تا دمای ١٢٠٠ °C درون بوته‌ی آلومینایی با استفاده از پودر آلومینا به عنوان ماده‌ی مرجع، حرارت داده شدند. پودرهای شیشه‌ی مورد استفاده دارای اندازه ذرات ٠/٥ تا ٠/٦ میلی‌متر بودند.

برای انجام عمل تبلور و تبدیل شیشه به شیشه سرامیک، فرایند عملیات حرارتی با استفاده از نتایج بررسی تغییرات حرارتی هر یک از نمونه‌ها و در دو مرحله، شامل جوانه‌زنی در دمای $\frac{T_g+T_d}{2}$ (T_g: دمای انتقال به شیشه، و T_d: دمای نرم شدگی) و رشد در دمای تبلور T_p مربوط به هر نمونه انجام شد [٨]. کوره‌ی مورد استفاده برای این منظور از نوع الکتریکی با سرعت حرارتی ١٠ °C/min بود. برای تمامی نمونه‌ها، زمان نگه‌داری در دمای جوانه‌زنی و رشد به ترتیب ٢ و ٤ ساعت انتخاب شد.

برای تعیین فازهای بلوری در نمونه‌های شیشه سرامیک، ابتدا آن‌ها را پس از عملیات حرارتی درون هاون عقیق به شکل پودر درآورده و پس از آن، از درون الک ٦٣ میکرونی عبور داده شدند. تحلیل‌های فازی با استفاده از روش پراش اشعه X (XRD) انجام شد. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از دستگاه مدل Philips XPERT و پرتوی CoK_{α_1}، در گستره‌ی 2θ بین ٤° تا ٧٠°، تهیه شدند. شناسایی الگوها با استفاده از کارت‌های مرجع JCPDS انجام گرفت.

جدول۲ شیشه میسریت با درصدهای مختلف فلوریت

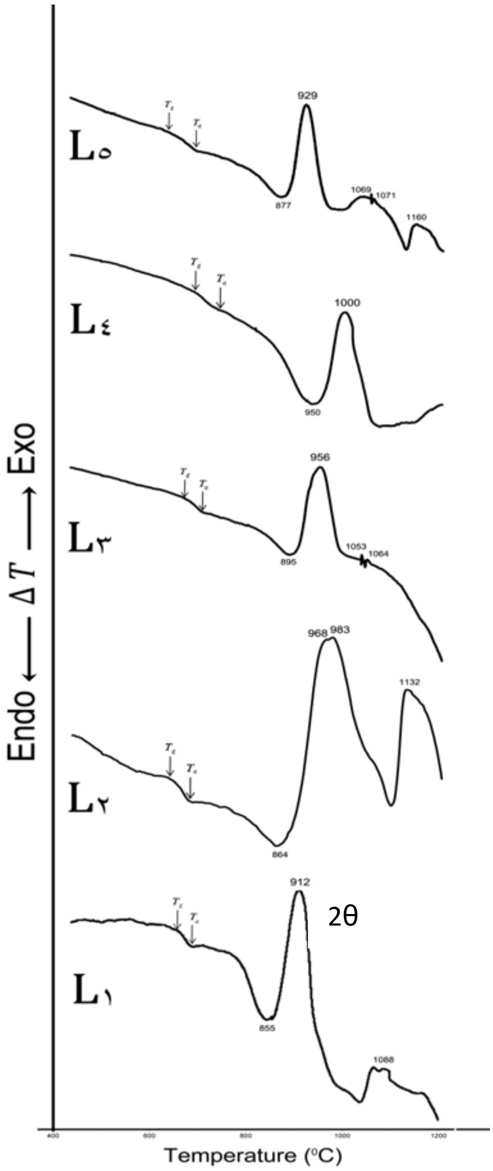
کد نمونه	درصد فلوئُر باقیمانده در شیشه
L_5	۱/۱۶
L_6	۳/۱۶
L_7	۴/۷۷
L_8	۶/۶۳
L_9	۸/۴

به منظور بررسی نقش میزان فلوئُر در تشکیل فاز میسریت، ترکیب L_5 با بیش‌ترین میزان میسریت و درصدهای مختلف فلوئُر تهیه شد. با این حال، با توجه به فرّار بودن فلوئُر حین تشکیل مذاب، محاسبات انجام شده برای تنظیم میزان فلوئُر نشان‌دهنده‌ی میزان فلوئُر باقی‌مانده در ترکیب نخواهد بود. به این دلیل، میزان فلوئُر در نمونه‌ها پس از فرایند تولید به وسیله‌ی دستگاه بررسی یونی JEMWAY ساخت کشور انگلستان اندازه‌گیری شد. در جدول (۲)، ترکیب L_5 حاوی درصدهای مختلف فلوئُر نشان داده شده است.

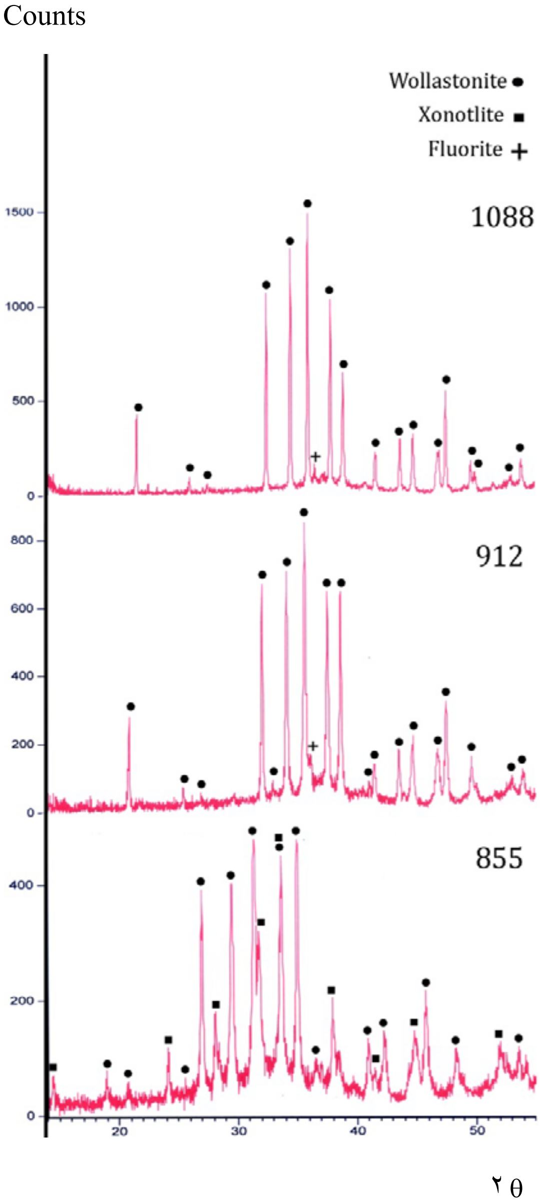
شناسایی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس انجام شد.

نتایج و بحث

نتایج بررسی‌های تغییرات حرارتی مربوط به نمونه‌های L_1 تا L_5 در شکل (۱) نمایش داده شده است. دمای انتقال به شیشه (T_g) و دمای نرم شدگی (T_d) مربوط به این نمونه‌ها و نیز، دماهای تبلور و جوانه‌زنی برای هر یک از نمونه‌ها در جدول (۳) آورده شده است.



شکل ۱ نمودار تحلیل تغییرات حرارتی (DTA) برای نمونه‌های L_1 تا L_5. سرعت حرارت‌دهی ۱۰ °C/min



شکل ۲ طرح پراش اشعه X برای نمونه‌ی L_1 در دماهای ۸۵۵ °C، ۹۱۲ °C و ۱۰۸۸ °C

در شکل (۲)، طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_1 در دمای شروع تبلور از فاز شیشه، دمای اوج تبلور اولیه، و دمای اوج تبلور ثانویه (دماهای به ترتیب ۸۵۵ °C، ۹۱۲ °C و ۱۰۸۸ °C) نشان داده شده است. با توجه به نتایج این شکل، فازهای ولاستونیت ($CaSiO_3$) و زنوتلیت ($Ca_6Si_6O_{17}F_2$) در دمای ۸۵۵ °C مشاهده می‌شوند. شکل پراش در این دما نشان می‌دهد که نمونه‌ی مذکور دارای میزان بالایی از فاز

شیشه است [9]. طرح پراش اشعه X مربوط به این نمونه در دمای ۹۱۲ °C در شکل (۲) نشان می‌دهد که فاز ولاستونیت به‌عنوان فاز پایه و فاز فلوریت (CaF_2) به‌میزان کم در این نمونه وجود دارد. افزون بر این، طرح پراش اشعه X این نمونه در دمای ۱۰۸۸ °C نشان می‌دهد که تغییری در فازها به‌وجود نیامده است، امّا شدت پراش فاز ولاستونیت به‌میزان زیادی افزایش یافته است، به‌گونه‌ای که به‌نظر می‌رسد از میزان فاز شیشه کاسته شده باشد.

نمودارهای پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_2 در دماهای ۸٦٤ °C، ۹٦۸ °C، ۹۸۳ °C و ۱۱۳۲ °C در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. با توجه به این نمودارها، در دمای ۸٦٤ °C فازهای زنوتلیت، ولاستونیت و فلوروآپاتیت ($Ca_5F(PO_4)_3$) مشاهده می‌شوند، و زنوتلیت فاز اصلی در آن است. در دمای ۹٦۸ °C، فازهای زنوتلیت، ولاستونیت و فلوروآپاتیت هم‌چنان قابل مشاهده هستند. در دمای ۹۸۳ °C، همان سه فاز قبلی مشاهده می‌شوند، امّا از شدت پیک‌های فاز زنوتلیت کاسته شده و به شدت پیک‌های فاز ولاستونیت افزوده شده است. در دمای ۱۱۳۲ °C، تنها فازهای ولاستونیت و فلوروآپاتیت قابل مشاهده‌اند، و ولاستونیت فاز اصلی محسوب می‌شود. اثری از فاز زنوتلیت در این دما دیده نمی‌شود.

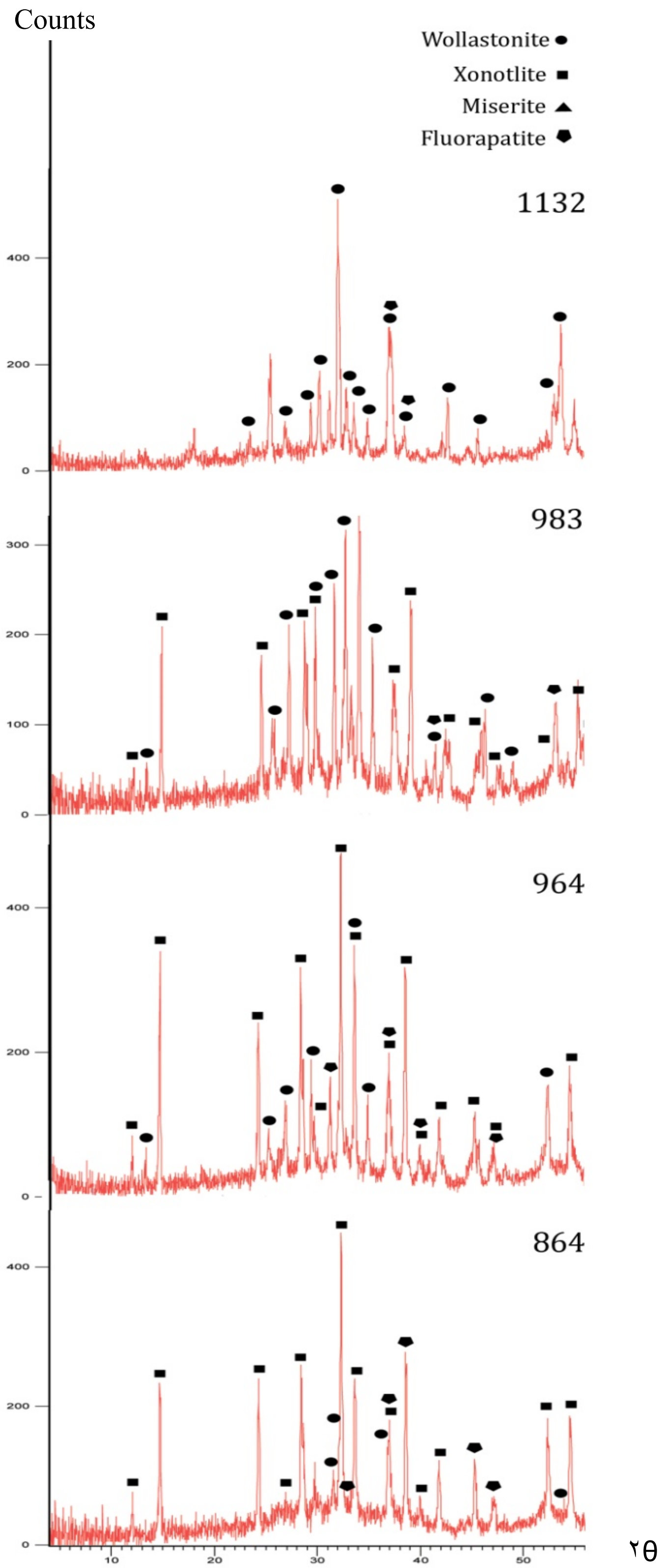
انواع فازهای موجود در نمونه‌ی L_3 در دماهای ۸۹۵ °C، ۹۵٦ °C، ۱۰۵۳ °C و ۱۰٦٤ °C، در شکل (٤) نشان داده شده‌اند. فازهای ولاستونیت و زنوتلیت در دمای ۸۹۵ °C دیده می‌شود. طرح پراش مربوط به این دما نیز نشان می‌دهد که میزان زیادی فاز شیشه وجود دارد. در دمای ۹۵٦ °C، فازهای ولاستونیت و میسریت در این نمونه دیده می‌شوند، و اثری از فاز زنوتلیت در در آن مشاهده نمی‌شود. افزون بر این، طرح‌های پراش این نمونه در دماهای ۱۰۵۳ °C و ۱۰٦٤ °C نشان می‌دهند که فازهای ولاستونیت و میسریت هم‌چنان پایدار می‌مانند.

در شکل (۵)، طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_4 در دماهای شروع تبلور و حداکثر دمای اوج (۹۵۰ °C و ۱۰۰۰ °C) مشاهده می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، فازهای ولاستونیت و فلوروآپاتیت در دمای ۹۵۰ °C پایدارند، و ولاستونیت فاز اصلی در این شرایط است. افزون بر این، این دو فاز هم‌چنان در دمای ۱۰۰۰ °C حضور دارند، و به‌نظر می‌رسد که بر شدت پیک‌های ولاستونیت افزوده شده باشد.

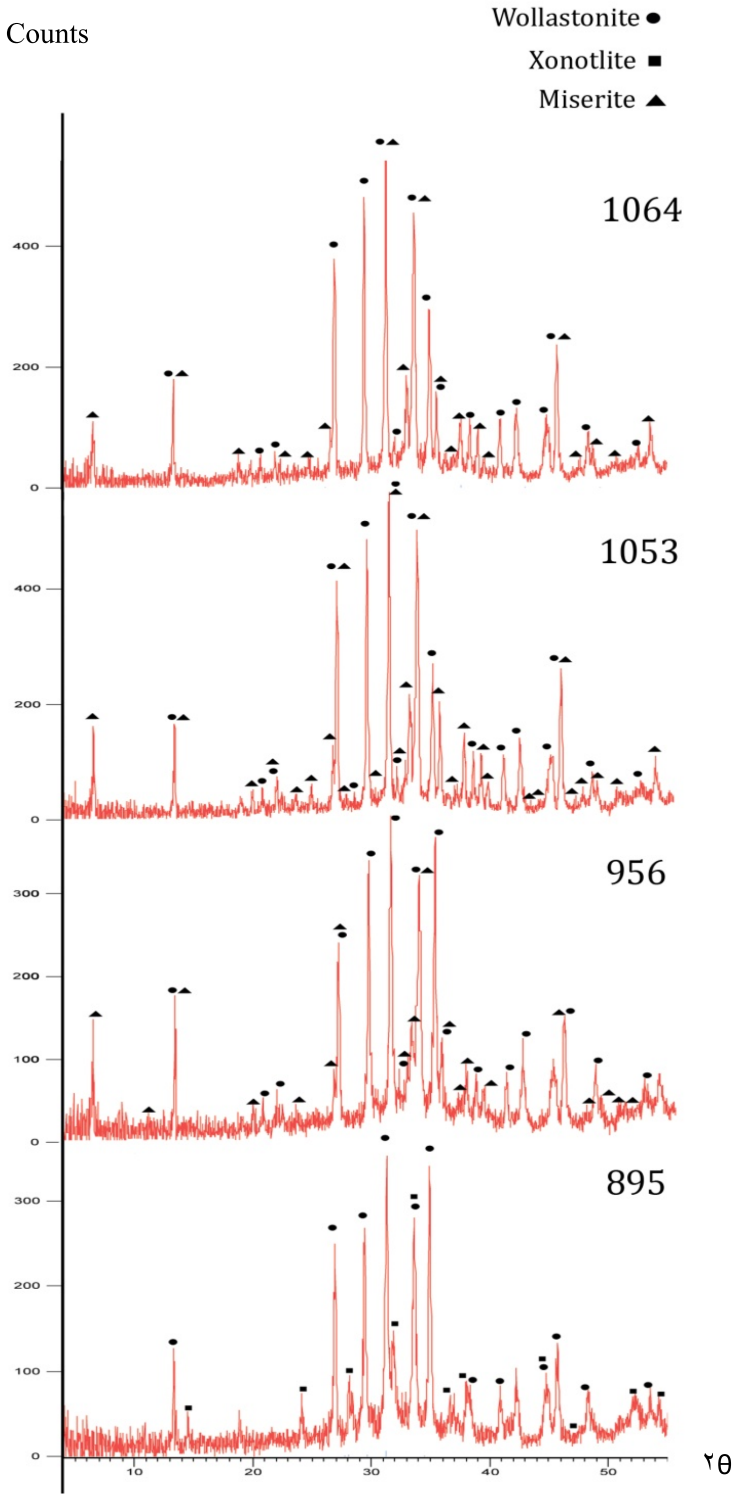
شکل (٦) طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_5 را در دماهای ۸۷۷ °C، ۹۲۹ °C، ۱۰٦۵ °C، ۱۰۷۱ °C و ۱۱٦۰ °C نشان می‌دهد. فازهای زنوتلیت و ولاستونیت در دمای ۸۷۷ °C قابل مشاهده‌اند. در دمای ۹۲۹ °C، فازهای ولاستونیت و میسریت مشاهده می‌شوند، ولی هیچ اثری از فاز زنوتلیت دیده نمی‌شود. فازهای ولاستونیت و میسریت هم‌چنان در دماهای ۱۰٦۵ °C و ۱۰۷۱ °C پایدارند. در دمای ۱۱٦۰ °C، تنها فازهای ولاستونیت و فلوریت مشاهده می‌شوند، و هیچ اثری از فاز میسریت نیست.

جدول ۳ دمای T_g و T_d، و دماهای جوانه‌زنی و تبلور شیشه‌های مختلف

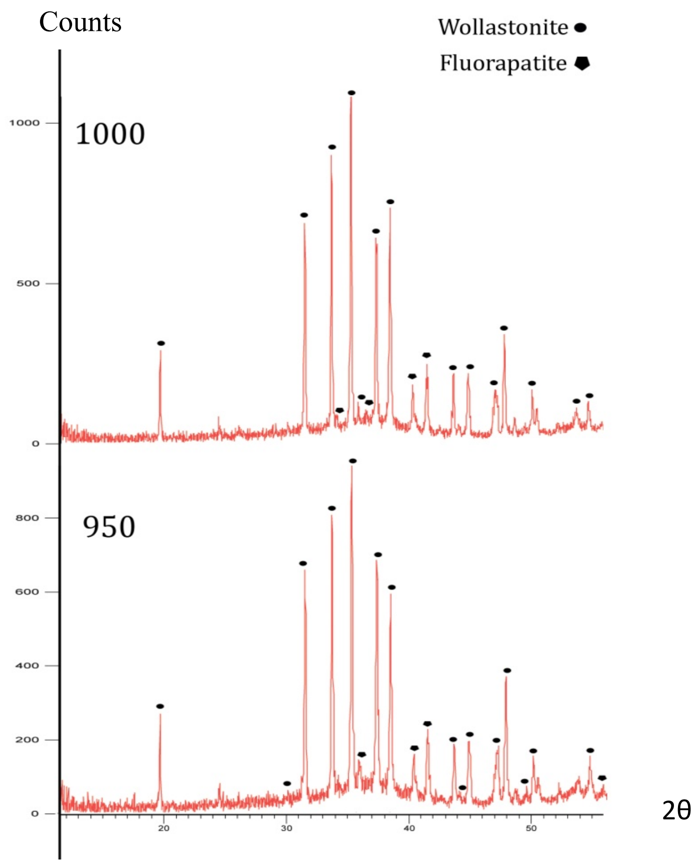
کد نمونه	T_g (°C)	T_d (°C)	دمای جوانه‌زنی (°C)	دمای تبلور (°C)				
L_1	٦۵۸	٦۸۵	٦۷۲	۸۵۵	۹۱۲	۱۰۸۸	–	–
L_2	٦٤٦	٦۸۸	٦٦۷	۸٦٤	۹٦۸	۹۸۳	۱۱۳۲	–
L_3	٦۸۰	۷۱۵	٦۹۸	۸۹۵	۹۵٦	۱۰۵۳	۱۰٦٤	–
L_4	٦۹۹	۷٤٦	۷۲۳	۹۵۰	۱۰۰۰	–	–	–
L_5	٦۵٤	٦۹۳	٦۷٤	۸۷۷	۹۲۹	۱۰٦۵	۱۰۷۱	۱۱٦۰



شکل ۳ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_2 در دماهای ۸٦٤ °C، ۹٦٤ °C، ۹۸۳ °C و ۱۱۳۲ °C



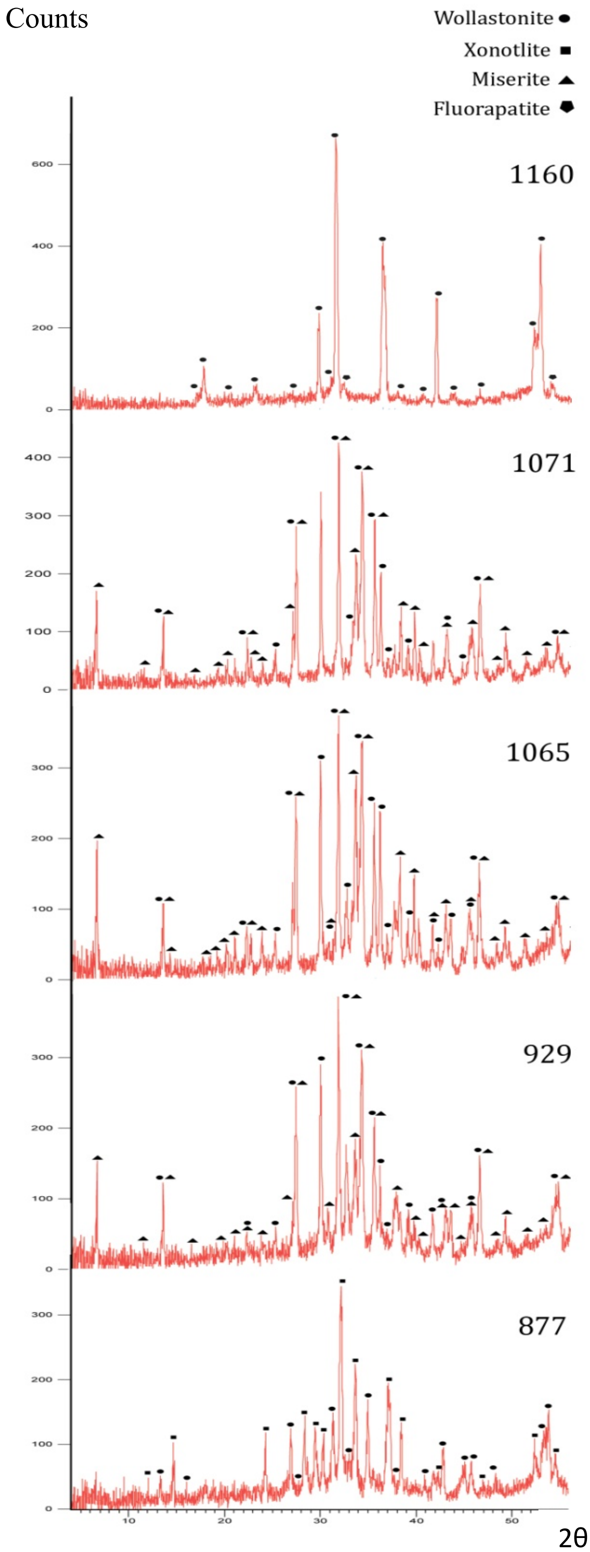
شکل ٤ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_3 در دماهای ٨٩٥ °C، ٩٥٦ °C، ١٠٥٣ °C و ١٠٦٤ °C



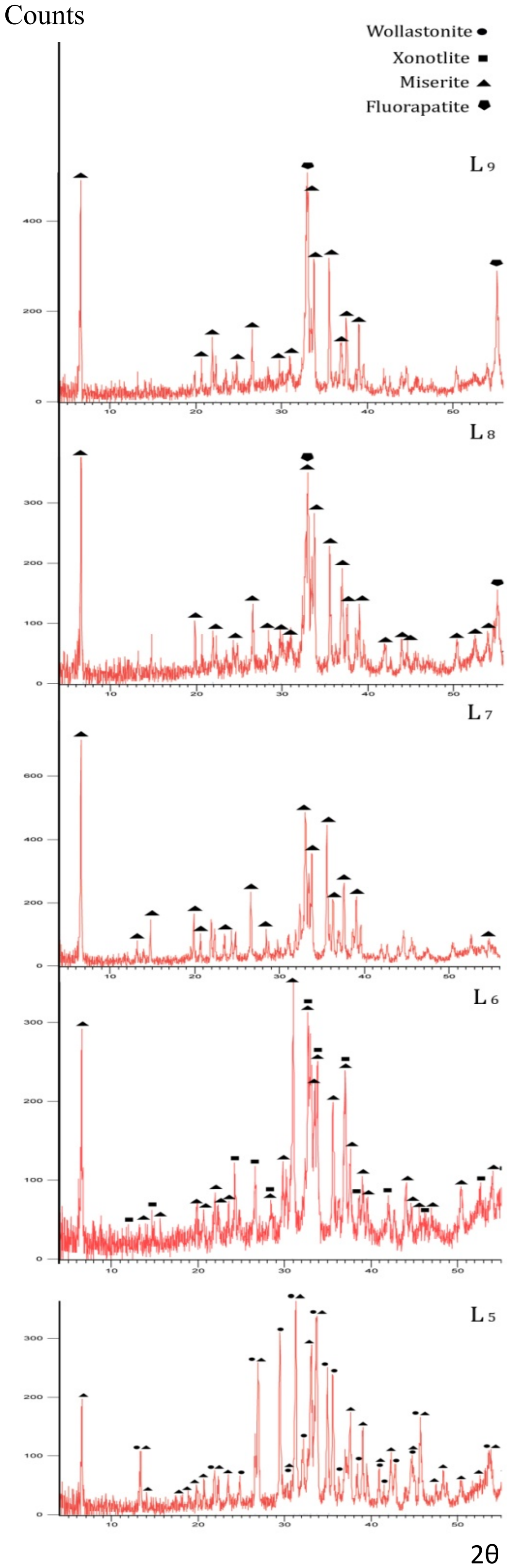
شکل ۵ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_4 در دماهای ۹۵۰ °C و ۱۰۰۰ °C

طرح‌های پراش اشعه X برای نمونه‌های L_5 تا L_9 در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. این نمونه‌ها به‌مدت دو ساعت در دمای ۷۵۰ °C تحت جوانه‌زنی قرار گرفته و پس از آن، به‌مدت ٤ ساعت در دمای ۱۰۰۰ °C عملیات حرارتی شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نمونه‌ی L_5 که میزان فلوئُر باقی‌مانده در شیشه ١/١٦ درصد است، فازهای ولاستونیت و میسریت مشاهده می‌شوند. در نمونه‌ی L_6 با افزایش میزان فلوئُر به ٣/١٦ درصد، فازهای میسریت و زنوتلیت مشاهده می‌شوند. در این نمونه، میزان میسریت نسبت به نمونه‌ی L_5 افزایش یافته است. میسریت تقریباً تنها فاز موجود در نمونه‌ی L_7 است، و فازهای دیگر به مقادیر کم مشاهده می‌شوند. برای این نمونه، میزان فلوئُر باقی‌مانده در شیشه ٤/٧٧ درصد است. در نمونه‌های L_8 و L_9 که میزان فلوئُر باقی‌مانده در شیشه به‌ترتیب ٦/٦٣ و ٨/٤ درصد است، فاز فلوریت در کنار فاز میسریت مشاهده می‌شود. به‌نظر می‌رسد که با افزایش درصد فلوئُر، میزان فاز فلوریت نیز افزایش یافته است.

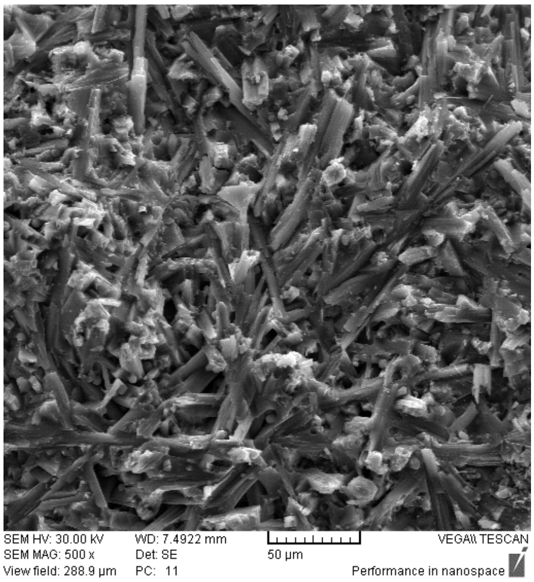
در شکل(٨- الف و ب)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌ی L_7 که در دمای ۱۰۰۰ °C عملیات حرارتی شده است، در دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ریزساختار این ترکیب به‌شکل میله‌های در هم تنیده به قطر ٥ µm و طول حدود ٦٠ µm است که در یکدیگر کاملاً قفل شده‌اند. این ریزساختار استحکام مکانیکی ترکیب را بالا می‌برد [10].



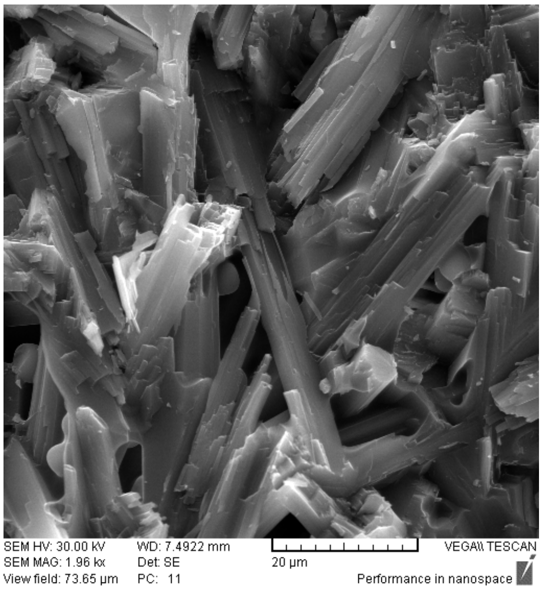
شکل ٦ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_5 در دماهای $877\ °C$، $929\ °C$، $1065\ °C$، $1071\ °C$ و $1160\ °C$



شکل ۷ طرح پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های L_5 تا L_9 در دمای $1000\ °C$



(الف)



(ب)

شکل ۸ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی L_7 در دمای $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ با دو بزرگ‌نمایی مختلف

با توجه به طرح‌های پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ی L_1 در دماهای $^{\circ}C$ ۸۵۵، $^{\circ}C$ ۹۱۲ و $^{\circ}C$ ۱۰۸۸ (شکل (۲))، با آن‌که این ترکیب بر پایه‌ی میسریت در نظر گرفته شده است، اثری از تشکیل فاز میسریت در آن مشاهده نمی‌شود.

بررسی ترکیب شیمیایی کانی میسریت نشان می‌دهد که ناخالصی‌های متعددی به‌صورت محلول جامد در آن وجود دارند [4]. به همین دلیل، حضور افزودنی‌های مختلف در آن و تشکیل محلول جامد مورد توجه قرار گرفت. با تشکیل محلول جامد و جای‌گزینی P^{+5} به‌جای Si^{+4}، ترکیب L_2 ساخته شد. نتایج بررسی پراش اشعه X مربوط به این ترکیب در دماهای $^{\circ}C$ ۸٦٤، $^{\circ}C$ ۹٦۸، $^{\circ}C$ ۹۸۳ و $^{\circ}C$ ۱۱۳۲ نشان دادند که فاز میسریت در هیچ‌یک از این دماها تشکیل نشده است. با این‌حال، نکته‌ی قابل توجه در این حالت تشکیل فاز فلوئورآپاتیت در کنار فازهای ولاستونیت و زنونلیت است. این فاز از قابلیّت زیست سازگاری بالایی برخوردار است [12,11].

در کانی میسریت، یون‌های Ce^{3+}، Y^{3+}، Nd^{3+} و مانند آن جانشین Ca^{2+} در شبکه‌ی بلوری شده و تشکیل محلول جامد می‌دهند [4]. برای ایجاد محلول جامد در ساختمان بلوری میسریت، از ۲ درصد CeO_2 استفاده شد، و به این ترتیب ترکیب L_3 ساخته شد. پس از عملیات حرارتی در دمای $^{\circ}C$ ۹۵٦، فاز میسریت در این ترکیب تشکیل شد، امّا میزان تشکیل آن کم بود و هنوز فاز اصلی محسوب می‌شد.

انجام عملیات حرارتی بر روی ترکیب L_4 در دماهای $^{\circ}C$ ۹۵۰ و $^{\circ}C$ ۱۰۰۰ نشان داد که حضور P_2O_5 در کنار CeO_2 مانع از تشکیل فاز میسریت می‌شود، و ولاستونیت و فلوورآپاتیت فازهای پایدار در این ترکیب هستند.

با توجه به نقش محلول جامد CeO_2 در تشکیل فاز میسریت، تلاش شد تا میزان این جای‌گزینی افزایش یابد. برای این منظور، ۰/٦ درصد Al_2O_3 به ترکیب L_3 اضافه شد. با توجه به شعاع کاتیون‌های Al^{3+} و Si^{4+} و بار الکتریکی آن‌ها، در شبکه جای‌گزینی Al^{3+} به‌جای Si^{4+} رخ می‌دهد. این باعث می‌شود تا مقدار بیش‌تری Ce^{3+} به‌جای Ca^{2+}

جای‌گزین شود. این افزایش میزان جای‌گزینی منجر به افزایش فاز میسریت می‌شود [7]. افزودن Al_2O_3 از نقطه نظر کینتیکی باعث افزایش ویسکوزیته شده و تبلور از حالت بی‌شکل را با مشکل روبرو می‌کند [7]. برای رفع این مشکل و کاهش ویسکوزیته، میزان ۲ درصد B_2O_3 به ترکیب اضافه شد و به این ترتیب، ترکیب L_5 پشنهاد شد. نتایج بررسی پراش اشعه X برای این نمونه در دمای ۱۰۵۱ °C (شکل (۶)) نشان می‌دهد که فازهای میسریت و ولاستونیت در این دما پایدارند، امّا میسریت هنوز فاز اصلی محسوب نمی‌شود.

در فرایند تشکیل فاز میسریت به‌روش شیشه سرامیک با انجام عملیات حرارتی، ابتدا جوانه‌های فلورین در فاز شیشه تشکیل می‌شوند. این جوانه‌ها در تشکیل فاز زنوتلیت نقش اساسی ایفا می‌کنند. این فاز در دماهای بالاتر به میسریت تبدیل می‌شود [7]. بر این اساس، ترکیب L_5 با درصدهای مختلف فلورین (مطابق با نتایج موجود در جدول (۲)) پیشنهاد و مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج بررسی‌های پراش اشعه X مربوط به ترکیب‌های L_5 تا L_9 (شکل (۷)) نشان می‌دهند که با افزایش میزان فلوئُر باقی‌مانده در شیشه، میزان تشکیل فاز میسریت افزایش می‌یابد، به‌گونه‌ای که فاز میسریت در نمونه‌ی L_7 با ۴/۷۷ درصد فلوئُر بیش‌ترین میزان را داشته و فاز اصلی به‌حساب می‌آید. با افزایش میزان فلوئُر بیش از مقدار فوق، فاز فلوریت در کنار فاز میسریت تشکیل می‌شود. به همین دلیل است که در نمونه‌ی L_9، میزان قابل ملاحظه‌ای از فاز فلوریت در کنار میسریت تشکیل شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهند که با بررسی ترکیب‌های مختلف موجود، بهترین محصول با بالاترین میزان میسریت هنگامی به‌دست می‌آید که در ترکیب پایه از ۲ درصد CeO_2 به‌جای CaO، و ۲ درصد B_2O_3 و ۶٪ درصد Al_2O_3 به‌جای SiO_2 استفاده شود. این در حالی باید باشد که میزان فلوئُر باقی‌مانده در شیشه ۴/۷ درصد باشد. این نتیجه‌ای است که برای اولین بار در این تحقیق به‌دست آمده است.

نتیجه‌گیری

- سنتز شیشه سرامیک میسریتی تنها با استفاده از افزودنی‌های مناسب امکان‌پذیر شد.
- افزودن اکسید سریم (CeO_2) نقش مهمی در تشکیل فاز میسریت داشت، امّا نمی‌توان آن را بدون استفاده از افزودنی‌های مکمّل فاز اصلی به‌حساب آورد.
- افزودن ۲ درصد P_2O_5 به ترکیب پایه‌ی میسریت منجر به تشکیل فاز فلوئوراَپاتیت شد.
- افزودن ۲ درصد P_2O_5 همراه با ۲ درصد CeO_2 در ترکیب پایه‌ی میسریت، مانع از تشکیل فاز میسریت شد، امّا تشکیل فاز فلووراَپاتیت را آسان‌تر کرد.
- افزودن Al_2O_3 و B_2O_3 همراه با CeO_2 به ترکیب میسریت، منجر به ایجاد فاز میسریت شد. میزان این فاز بستگی به درصد فلوئُر موجود در ترکیب داشت، به‌گونه‌ای که با ۴/۷ درصد فلوئُر باقی‌مانده در شیشه، ترکیب تقریباً تک فاز متشکل از میسریت به‌دست آمد.
- ریزساختار میله‌ای شکل و در هم تنیده‌ی میسریت نشان از استحکام مکانیکی و چقرمگی بالای محصول داشت، و به‌نظر می‌رسید که بتوان از آن در کاربردهای با استحکام مکانیکی و چقرمگی بالا استفاده کرد.

مراجع

1. Beal, G. H., "Chain Silicate Glass-Ceramics", *J. Non-crystalline Solids*., 129, pp. 163-173, (1991).

2. Scott, J. D., "Crystal Stracture of Miserite, A Zoltai Type 5 Structure", *J. Canadian Mineralogist.*, 14, pp. 515-529, (1976).

3. Rozhdsetvenshkaya, I. v., and Evokimov, M. D., "Refinement of Miserite Crystal Structure $(K_{1.29}\ \square_{0.21})[Ca_{5.51}M^{3+}_{0.49}](Si_6(O,OH)_{15})(Si_2O_7)(F,OH)_2 0.25H_2O$

4. (M=Y , REE, Fe, Ti , Mn, Mg) from the Dare-pioz Occurrence, Pamir, Tajikstan" , *J. Doklay Earth Sciences.,* 406, pp.74-78, (2006).

5. Reguire, E. P., and Chakhmo Uradian, A. R., "Chemical Composition of Miserite," J.*Canadian Mineralogist*., 37, pp.1369-1373, (1999).

6. Miyawaki, R., and Nakai, I., "crystal Chemical Aspects of Rare-Earth Minerals", *Rare Earth Minerals: Chemistry. Origin. And Ore Deposites*., Chapman and Hall. London., pp.21-40, (1996).

7. Chose, S., and Wan, C.,"Agrellite. $Na(Ca,RE)_2Si_4O_{10}F$: A Layer Structure With Silicate Tubes", *J. American Mineral*., 64, pp.563-72, (1979).

8. Pinckney, L. R., and Beal, G. H., "Strong Sintered Miserite Glass- Ceramics", *J. American Ceramic Society.*, 82, pp.2523-2528, (1999).

9. Zhang, H., and Mitchell, B.S.,"A Method for Determining Crystallization Kinetic Parameters From One Nonisothermal Calorimetric Experiment", *J. Material Research*., 15 (4), pp.1000-1007, (2000).

10. Kim, H.S., Rawlings, R.D, and Rogers, P.S., "Quantitative Determination of Crystalline and Amorphous Phase in Glass-Ceramics by X-Ray Diffraction Analysis", *J. British Ceram.*, 88, pp.21-25, (1989).

11. Holand, W, and Beal, G, "Glass Ceramic Technology", *American Ceramic Society Press.*, pp.213-216, (2002).

12. Hulbert, S. F., Bokros, J. C, and Hench, L., "Ceramics in Clinical Application", *Past, Present and Future*, Edited by Vincenzini P. Elsevier Pres, Amsterdam. Netherlands., pp. 87-88, (1998).

13. Jarcho, A., "Process for the Preparation of Hydroxy Apatite", *US Patent.*, 5, pp. 405-436, (1995).